

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 50 060.6

**Anmeldetag:** 25. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur racemoselektiven Synthese von rac-Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumverbindungen

**IPC:** C 07 F 7/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Wallner

---

Verfahren zur racemoselektiven Synthese von  
rac-Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumverbindungen

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur racemoselektiven Synthese von rac-Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumverbindungen, und speziell zur racemoselektiven Synthese von rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)-zirkoniumdichlorid. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur racemoselektiven Synthese der oben genannten Verbindung über die racemoselektive Synthese von Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonium-bis-(3,5-di-tert.-butylphenolat).

Für die stereospezifische Olefinpolymerisation werden in zunehmendem Maße chirale Metallocenkomplexe von Metallen der dritten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Entsprechend substituierte ansa-Metallocenkomplexe sind nach den Verfahren des Standes der Technik in der Regel als Diastereomerengemisch bestehend aus der racemischen und der meso-Form des Metallocens herstellbar. Für die stereospezifische Olefinpolymerisation wird im allgemeinen der Einsatz des Metallocenkomplexes in seiner racemischen Form, d.h. ohne die spiegelsymmetrischen meso-Verbindungen benötigt. Daher muss bei der Metallocensynthese nach dem Stand der Technik die meso-Form aus dem Diastereomerengemisch abgetrennt werden.

Da die meso-Form einer Isomerisierung meist nicht zugänglich ist, muss diese Form nach der Synthese zerstört oder entfernt werden, weshalb die Ausbeute an racemischen Metallocenkomplexen in Syntheseverfahren des Standes der Technik gering ist.

In der WO 99/15538 und der DE 100 30 638 wird ein allgemeines mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallkomplexen über eine Zwischenstufe aus Biphenolat- bzw. Bisphenolat-substituierten Metallocenen beschrieben.

Die Synthese von ansa-Zirkonocendichlorid-Komplexen nach dem Stand der Technik geht in der Regel nach einer allgemeinen Route von  $ZrCl_4$  bzw. von dessen Lösungsmittel-Addukten aus. Der Cyclopentadienyl-Ligand wird meist in Toluol, ggf. unter Zusatz geringer Mengen an THF oder DME gelöst oder suspendiert, mittels starker Basen deprotoniert und nachfolgend mit Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt, um die entsprechenden ansa-Metallocendichloride und zwei Äquivalente Alkali-/Erdalkalimetallchlorid zu ergeben. Das ansa-Metallocendichlorid wird von den Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen mittels Filtration getrennt und durch Kristallisation isoliert.

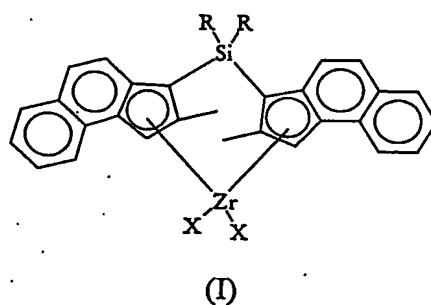
Dieser klassische Reaktionsweg weist zwei wesentliche Probleme auf. Anstelle des erwünschten Racemates werden in den meisten Fällen nahezu äquivalente Mengen des spiegelsymmetrischen meso-Diastomeren gebildet. Ferner sind die Ausbeuten der rac/meso-Mischung nach diesem Verfahren relativ gering und liegen im Bereich von ca. 30 bis 40 %. Da, wie oben erwähnt, für die katalytischen Anwendungen der ansa-Metallocenverbindungen nur die Racematform verwendet werden kann, folgt im Anschluss an die Synthese des rac/meso-Gemisches der ansa-Metallocenverbindungen entweder eine aufwendige Diastereomeren-trennung oder die Zerstörung der meso-Form, was die Ausbeute nochmals ungefähr halbiert. Die Gesamtausbeute an reinem rac-ansa-Metallocen liegt daher in der Regel bei nicht mehr als 15 bis 20 %.

Weitere Nachteile liegen in der Effizienz des Synthesewegs. Da, wie beschrieben, die ansa-Metallocenverbindung von den parallel gebildeten Alkali- oder Erdalkalimetallhalogeniden abgetrennt werden muss, was sich in einigen Fällen aufgrund der geringen Löslichkeit der ansa-Metallocenverbindung, insbesondere in Toluol, schwierig erweist, da auch die Alkali- bzw. Erdalkalimetallhalogenide praktisch unlöslich in organischen Lösungsmitteln sind. Für diesen Trennungsschritt werden daher große Mengen an Lösungsmittel benötigt, was wiederum die Produktivität und Effektivität des Synthesewegs beeinträchtigt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur selektiven Herstellung von racemischen und nahezu meso-Isomer freien Metallocenkomplexen zu finden.

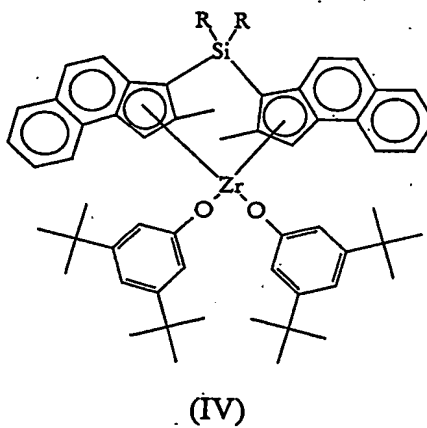
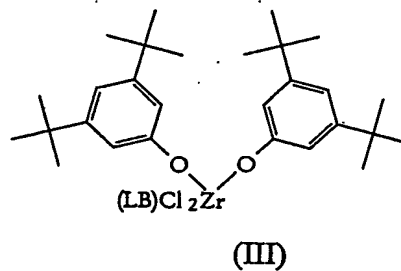
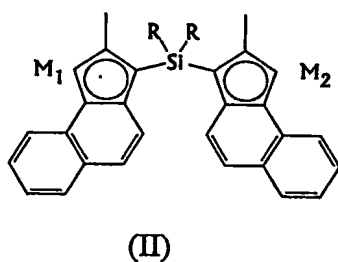
Die Lösung der genannten Aufgabe ergibt sich aus dem unabhängigen Verfahrensanspruch. Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ergeben sich durch Kombination der Merkmale des Hauptanspruchs mit den Merkmalen der abhängigen Unteransprüche.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein spezielles Verfahren zur diastereoselektiven Synthese von rac-Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumverbindungen gemäß Formel I zur Verfügung gestellt,



umfassend die folgenden Schritte:

- a) Umsetzen einer Verbindung der Formel II mit einem Zirkoniumbisphenolatkomplex der Formel III zum ansa-Zirkonocenbisphenolatkomplex der Formel IV,



- b) Substitution der Phenolatgruppen aus IV mit X unter Verwendung geeigneter Abspaltungsreagenzien um die Verbindung der Formel I zu erhalten;

wobei

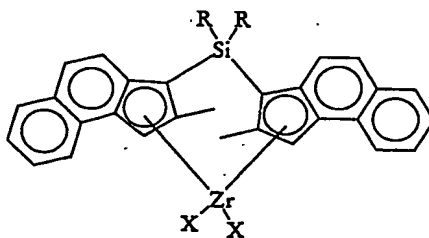
die Substituenten X gleich oder verschieden sein können und für F, Cl, Br, I, sowie lineares, cyclisches oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl stehen; und

die Substituenten R gleich oder verschieden sein können und für lineares, cyclisches oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl oder  $C_{6-10}$ -Aryl stehen; und

LB eine geeignete Lewis-Base ist, sowie

$M_1$  und  $M_2$  einwertig positive Alkalimetallionen sind oder  $M_1$  und  $M_2$  zusammen ein zweiwertig positives Erdalkalimetallion sind.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur diastereoselektiven Synthese von rac-Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)-zirkoniumverbindungen gemäß Formel I,

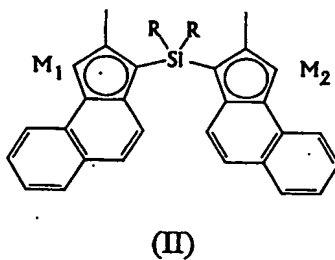


(I)

umfasst die folgenden Schritte:

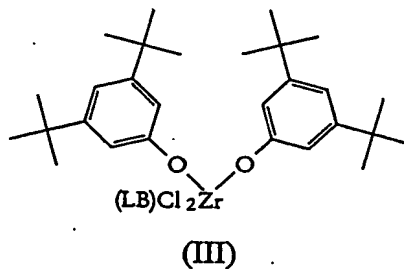
- Deprotonierung von 2-Methylbenzo[e]inden mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels;
- Umsetzen des deprotonierten 2-Methylbenzo[e]indens mit einer Diorganosilylverbindung  $R_2SiY_2$ , wobei die Substituenten R gleich oder verschieden sein können und für lineares, cyclisches oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl oder  $C_{6-10}$ -Aryl stehen, und die Y gleich oder verschieden sein können und für F, Cl, Br, oder I stehen,

und anschließende nochmalige Deprotonierung mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels, wobei eine Verbindung gemäß Formel II erhalten wird:

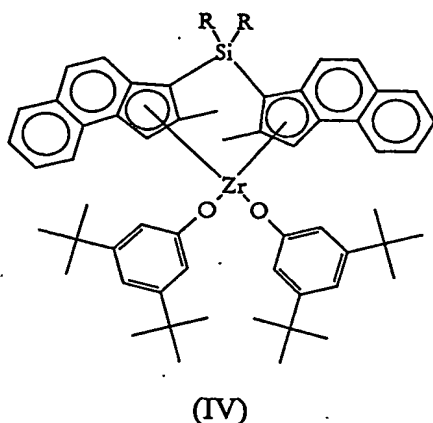


wobei  $M_1$  und  $M_2$  einwertig positive Alkalimetallionen sind, oder  $M_1$  und  $M_2$  zusammen ein zweiwertig positives Erdalkalimetallion sind;

- c) Umsetzung der Verbindung gemäß Formel II mit einem Zirkoniumbisphenolatkomplex gemäß Formel III:



wobei LB eine geeignete Lewis-Base ist, wodurch eine Verbindung der Formel IV erhalten wird:



- d) Umsetzen der Verbindung gemäß Formel IV mit geeigneten Abspaltungsreagenzien unter Substitution der Phenolatgruppen aus IV mit X um die Verbindung der Formel I zu erhalten, wobei die Substituenten X gleich oder verschieden sein können und für F, Cl, Br, I, sowie lineares, cyclisches oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass die gebildete Zwischenverbindung IV im selben Reaktionsgefäß durch Substitution der Phenolatreste in die Komplexverbindung I überführt wird.

Weiterhin ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Substituenten R aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und Phenyl sowie Kombinationen davon ausgewählt sind. Die Substituenten X sind vorzugsweise aus F, Cl, Br, I, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl und iso-Butyl, vorzugsweise Cl und/oder Methyl, ausgewählt. Ferner ist bevorzugt, dass M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> aus Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsium-Ionen ausgewählt sind oder zusammen Magnesium bedeuten. Insbesondere bevorzugt ist R gleich Methyl oder Ethyl, X gleich Cl und LB gleich THF oder DME, und M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> gleich Li. Als Lewis-Base LB wird vorzugsweise Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME) oder Tetramethylethandiamin (TMEDA) verwendet.



Gegebenenfalls wird im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Substitution der Phenolatgruppen aus dem Komplex IV nochmals eine Lewis-Base, vorzugsweise THF oder DME, zugesetzt.

Die Begriffe "meso-Form", "Racemat" und somit auch "Diastereomere" und "Enantiomere" sind in Verbindung mit Metallocenkomplexen bekannt und beispielsweise bei Reingold et al., Organometallics 11 (1992) Seiten 1869 – 1876 definiert. Der Begriff "nahezu meso-frei" bzw. "racemoselektiv" wird vorliegend so verstanden, dass mehr als 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, einer Verbindung in Form des Racemats vorliegen, besonders bevorzugt mindestens 95 %.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde überraschenderweise festgestellt, dass Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonocenverbindungen I auf einfache Weise racemoselektiv über das entsprechende Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonium-bis-(3,5-di-tert.-butylphenolat) IV erhalten werden können. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Reaktion des Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)-Metallsalzes mit Zirkonium-bis-(3,5-di-tert.-butylphenolat)-Verbindungen diastereoselektiv zu einem hohen Überschuss der Racematform von Komplex IV führen.

Es hat sich ferner gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren ohne Isolierung von Zwischenstufen, in einem sogenannten "Eintopfverfahren", ausgehend vom 2-Methylbenzo[e]inden durchgeführt werden kann, wobei das Verfahren racemoselektiv mit hohen Gesamtausbeuten verläuft. Insbesondere bevorzugt ist es deshalb, wenn das erfindungsgemäße Verfahren ausgehend vom 2-Methylbenzo[e]inden ohne Isolierung von Zwischenstufen nach den einzelnen Verfahrensschritten durchgeführt wird.

Die Diastereoselektivität der erfindungsgemäßen Synthese mit diesem Ligandsystem scheint, ohne auf eine Theorie festgelegt werden zu wollen, im sterischen Anspruch der tert.-Butylsubstituenten an den Positionen drei und fünf des Phenolats begründet zu liegen.

Die erfindungsgemäße Synthesestrategie führt im Vergleich zu den Verfahren des Standes der Technik zu deutlich verbesserten Gesamtausbeuten an der Racematform des resultierenden Metallocens. Ferner kann der als Zwischenstufe erhaltene Komplex IV aufgrund seiner guten Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln auf einfache Weise von dem parallel gebildeten Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalzen abgetrennt werden. Außerdem ermöglicht die gute Löslichkeit des Komplexes IV eine Durchführung der Synthese in hohen Konzentrationen, was zu einer erhöhten Produktivität des erfindungsgemäßen Syntheseverfahrens führt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren so durchgeführt, dass Komplex IV in einer Konzentration von 5 – 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 – 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 – 25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von etwa 20 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Lösungsmittel, vorliegt.

Die erfindungsgemäßen Metallocenkomplexe I enthalten in der Regel noch 1 bis 4 Äquivalente einer Lewis-Base, welche in der Regel über die Syntheseroute eingeschleppt wird. Als derartige Lewisbasen sind beispielsweise zu nennen Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF) aber auch Amine wie TMEDA. Es ist aber auch möglich die Metallocenkomplexe I Lewis-Basen-frei zu erhalten, beispielsweise durch Trocknung im Vakuum oder Wahl anderer Lösungsmittel bei der Synthese. Derartige Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das silylverbrückte Alkali- oder Erdalkalimetall-bis-benzo[e]indenylsalz II mit dem Zirkonium-bis-(3,5-di-tert.-butylphenolat)-Basenaddukt III zum Metallocenkomplex IV umgesetzt.

Die Ligandensalze II lassen sich nach literaturbekannten Methoden, unter Verwendung geeigneter Deprotonierungsmittel erhalten, beispielsweise durch die, vorzugsweise stöchiometrische, Umsetzung einer Organometallverbindung oder eines Hydrids eines Alkali- oder Erdalkalimetalls mit dem 2-Methylbenzo[e]inden. Geeignete Organometallverbindungen zum Deprotonieren des Methylbenzo[e]indens umfassen starke Basen, beispielsweise N-Butyllithium, tert.-Butyllithium, Natriumhydrid, Kalium-tert.-butoxid, Grignardreagenzien des Magnesiums oder auch geeignete Verbindungen des Magnesiums wie Di-n-Butylmagnesium oder (n,s)-Dibutylmagnesium oder andere geeignete Erdalkali- oder Alkalimetallalkylverbindungen.

Zwei Mole des deprotonierten Indens werden nachfolgend mit Diorganosilandihalogenverbindungen der Formel  $R_2SiY_2$  umgesetzt, wobei die Substituenten R gleich oder verschieden sein können und für lineares, cyclisches oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl oder  $C_{6-10}$ -Aryl stehen, und die Y gleich oder verschieden sein können und für F, Cl, Br, oder I stehen.

Bevorzugte Verbindungen  $R_2SiY_2$  sind hierbei Dialkylsilandichloride wie Dimethylsilandichlorid, Diethylsilandichlorid oder Dipropylsilandichlorid, oder auch Diarylsilandichloride wie Diphenylsilandichlorid bzw. Alkyl-arylsilandichloride wie Phenylmethylsilandichlorid.

Nachfolgend werden die erhaltenen Umsetzungsprodukte nochmals mit den Deprotonierungsmitteln wie oben erwähnt zum ansa-Ligandsalz II deprotoniert.

Ausgewählte Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen der Formel II sind:

Dimethylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)-di-lithium

Diethylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)-di-lithium

Diphenylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)-di-lithium

Phenylmethylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)magnesium

Diethylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)magnesium

Diphenylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)magnesium

Phenylmethylsilandiyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)magnesium

sowie die jeweiligen Lewis-Basenaddukte dieser vorstehend genannten Verbindungen mit beispielsweise THF, DME, oder TMEDA.

Daneben werden in literaturbekannter Weise zwei Äquivalente 3,5-Di-tert.-butylphenol ebenfalls mit geeigneten starken Basen wie oben erwähnt, vorzugsweise mit Butyllithium oder Grignardverbindungen oder anderen Alkylolithiumverbindungen deprotoniert und anschließend mit Zirkoniumtetrachlorid oder anderen Zirkoniumhalogeniden wie Zirkoniumtetrafluorid, -bromid sowie -jodid in geeigneten Lösungsmitteln ggf. im Beisein von geeigneten Lewis-Basen zur Zirkoniumbisphenolatverbindung III umgesetzt.

Geeignete Lösungsmittel hierfür sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para-Xylol oder Isopropylbenzol (Cumol), sowie Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert-butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tetramethylethandiamin (TMEDA) oder Pyridin, wobei letztere auch geeignete Lewis-Basen sind.

Geeignete Lewis-Basen zur Stabilisierung der Zirkoniumbisphenolatkomplexe (III) in Form des Lewisbasenadduktes sind demnach beispielsweise THF, 1,2-Dimethoxyethan (DME), TMEDA, Ether, Amine, zyklische Ether, Pyridin und dergleichen. Erfindungsgemäß geeignet sind alle Lewisbasen, die zur Adduktbildung mit den Zirkoniumkomplexen führen.

Gut geeignete Lösungsmittelgemische bzw. Lösungsmittel/Lewis-Basengemische für die Synthese von III sind solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und

TMEDA, wobei die Lewis-Base im allgemein in einer Menge von 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise 1 bis 20 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt.

Die Umsetzung des Ligandsalzes II mit dem Zirkonium-bis-(3,5-Di-tert.-butylphenolat)-Basenaddukt III zum ansa-Metallocenkomplex IV findet üblicherweise in einem organischen Lösungs- oder Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem Lösungsmittelgemisch, welches ein Lewis-basisches Lösungsmittel enthält im Temperaturbereich von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $250^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise im Temperaturbereich von 0 bis  $110^{\circ}\text{C}$  statt. Gut geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para-Xylol oder Isopropylbenzol (Cumol), Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert-butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tertramethylethandiamin (TMEDA) oder Pyridin. Gut geeignete Lösungsmittelgemische sind solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA, wobei die Lewis-Base im allgemein in einer Menge von 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise 1 bis 20 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt. Das molare Verhältnis des Komplexes III zu dem Alkali- oder Erdalkalimetall-Ligandsalz II liegt dabei üblicherweise im Bereich von 0,8 : 1 bis 1 : 1,2, vorzugsweise bei 1 : 1.

Durch die erfindungsgemäße Umsetzung des Ligandsalzes II mit dem Zirkoniumbisphenolatkomplex III wird racemoselektiv der entsprechende Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonium-bisphenolatkomplex IV erhalten, wobei das Verhältnis von rac : meso dieser Verbindung bei mindestens 4 : 1, vorzugsweise etwa 5 : 1, und besonders bevorzugt 6 – 10 : 1 liegt. Durch geeignete Führung der Reaktionsbedingungen können auch rac/meso-Verhältnisse von 11 : 1 und mehr erhalten werden.

Im letzten Syntheseschritt werden vorzugsweise bei Raumtemperatur mit einem geeigneten Abspaltungsmittel, in besonders bevorzugten Ausführungsformen mittels Acetylchlorid oder Ethylaluminiumdichlorid die Phenolatgruppen abgespalten, so dass der racemische

Metallocenkomplex I erhalten wird. Es hat sich gezeigt, dass bei diesem Abspaltungsschritt in der Regel keine Isomerisierung des Komplexes auftritt.

Die Phenolatgruppen des racemischen Komplexes IV können im wesentlichen ohne eine rac/meso-Isomerisierung auf einfache Weise vollständig abgespalten bzw. substituiert und gegebenenfalls wiederverwendet werden.

Geeignete Abspaltungs-(Substitutions-)methoden sind die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel IV mit entsprechend geeigneten Abspaltungsreagenzien wie  $\text{SOCl}_2$ , Siliciumtetrachlorid, Methylaluminiumdichlorid, Dimethylaluminiumchlorid, Aluminiumtrichlorid, Dialkylaluminiumchloride, Aluminiumsesquichloride, besonders bevorzugt Ethylaluminiumdichlorid, oder aber auch anorganische Brönsted-Säuren wie Halogenwasserstoff, also HF, HBr, HI, vorzugsweise HCl, welche in der Regel in Substanz oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF angewandt werden. Gut geeignete Lösungsmittel hierfür sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para Xylol oder Isopropylbenzol (Cumol), Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert-butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tertramethylethandiamin (TMEDA) oder Pyridin. Sehr gut geeignet sind auch Lewis-Base-haltige Lösungsmittelgemische aus Kohlenwasserstoffen und Ethern oder Aminen oder beidem, beispielsweise solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA, wobei die Lewis-Base im allgemein in einer Menge von 0,01–50 mol-%, vorzugsweise 0,1–10 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt.

Besonders gut eignen sich auch aliphatische und aromatische Carbonsäurehalogenide wie Acetylchlorid, Phenylacetylchlorid, 2-Thiophenacetylchlorid, Trichloracetylchlorid, Trimethylacetylchlorid, O-Acetylmandelsäurechlorid, 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid, 2,6-Pyridincarbonsäurechlorid, tert.-Butylacetylchlorid, Chloroacetylchlorid, 4-Chloro-

benzacylchlorid, Dichloroacetylchlorid, 3-Methoxyphenylacetylchlorid, Acetylbromid, Bromoacetylbromid, Acetylfluorid, Benzoylfluorid, als Abspaltungsreagenz, wobei diese in der Regel in den o.g. Lösungsmitteln oder auch in Substanz verwendet werden. Hierbei entsteht üblicherweise das der Formel IV analoge Di-Halogenid ( $X = F, Cl, Br, I$ ).

Ein weiteres gut geeignetes Substitutionsverfahren ist die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel IV mit Organo-Aluminiumverbindungen wie Tri- $C_1$ -bis  $C_{10}$ -Alkylaluminium, also Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium als Abspaltungsreagenz. Hierbei entsteht nach derzeitigem Kenntnisstand im allgemeinen die zu IV analoge Organo-Verbindung ( $X =$  organischer Rest, z.B.  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, i-Butyl).

Bei den Spaltungsreaktionen werden die Komponenten üblicherweise im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, wobei gegebenenfalls auch ein Überschuss an Abspaltungsreagenz verwendet werden kann.

Die Spaltungsreaktionen finden im allgemeinen unter Erhaltung der Stereochemie der Metallocenkomplexe statt, das bedeutet, es findet insbesondere im wesentlichen keine Umwandlung der racemischen Form in die meso-Form der Metallocenkomplexe statt. Vielmehr kann in vielen Fällen, insbesondere mit den oben beschriebenen Chlorierungsmethoden, die rac-Selektivität noch zusätzlich gesteigert werden, wobei jedoch die Stereochemie der Ausgangsbisphenolat-Komplexe IV in der Regel erhalten bleibt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Abspaltungsmittel sind Acetylchlorid, Ethylaluminiumdichlorid und  $MeAlCl_2$ .

Die gebildeten Substitutionsprodukte sind von Zielkomplex I relativ leicht abzutrennen, da die gebildeten Diorganosilyl-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumverbindungen im allge-

meinen relativ schwer löslich sind und während der Abspaltungsreaktion aus dem Lösungsmittel ausfallen. Diese können daher in reiner Form durch Filtration und entsprechende Waschvorgänge gewonnen werden.

Sowohl das als Hilfsligand verwendete 3,5-Di-tert.-Butylphenol als auch die verwendeten Abspaltungs- bzw. Substitutionsmittel können in der Regel auf einfache Weise wiedergewonnen und in einem entsprechenden Syntheseverfahren gegebenenfalls zurückgeführt und wiederverwertet werden. Darüber hinaus sind die verwendeten Hilfsliganden und Abspaltungsmittel problemlos handhabbare nicht toxische und nicht mutagene Stoffe, welche das erfindungsgemäße Verfahren bezüglich der Anforderungen an die Sicherheitsmaßnahmen unproblematisch machen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es sehr selektiv die rac-Form der Metallocenkomplexe gemäß der Formel I zugänglich macht.

Besonders bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die folgenden rac-Metallocenverbindungen der Formel I erhalten:

Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid

Diethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid

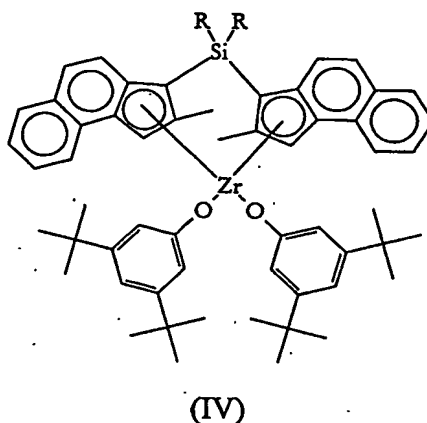
Diphenylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid

Phenylmethylsilyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid

Phenylethylsilyl-bis(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich durch Weglassen des Abspaltungsschrittes auch die racemischen Übergangsmetallverbindungen gemäß Formel IV erhalten,





wobei die Substituenten R gleich oder verschieden sein können und für lineares, cyclisches oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl stehen, und bevorzugt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und Phenyl sowie Kombinationen davon ausgewählt sind.

Die erfindungsgemäßen racemischen Komplexe I, wie auch die gemäß Formel IV, lassen sich als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen für die Polymerisation und Copolymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Styrol, verwenden. Besonders vorteilhaft kommen sie zur Geltung bei der stereoselektiven Polymerisation von prochiralen, olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Propylen und Styrol. Geeignete Katalysatoren oder Katalysatorsysteme, in welchen die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe als "Metallocenkomponente" fungieren können, werden üblicherweise mittels Metalloceniumionen bildenden Verbindungen enthalten, wie beispielsweise in EP-A-0 700 935, Seite 7, Zeile 34 bis Seite 8, Zeile 21 und Formeln (IV) und (V) beschrieben. Weitere Metalloceniumionen bildende Verbindungen sind Alumoxan (AlO)<sub>n</sub> wie Methylaluminoxan, oder auch Boraktivatoren.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe der Formeln I und IV, lassen sich weiterhin als Reagenzien oder als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen in der stereoselektiven, insbesondere organischen Synthese verwenden. Beispielsweise seien genannt die stereoselektive Reduktionen oder stereoselektiven Alkylierungen von C=C-Doppelbindungen oder C=O-, C=N-Doppelbindungen.

Die resultierenden Komplexverbindungen I und IV werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Ausbeute von etwa 30-80 % rac basierend auf eingesetzter Indenverbindung erhalten.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist, dass das erfindungsgemäße Verfahren racemoselektiv in einem sogenannten Eintopfverfahren durchgeführt werden kann. Eintopfverfahren wird vorliegend so verstanden, dass nach den einzelnen Verfahrensschritten keine Zwischenverbindungen eigens isoliert werden. Die weitere Umsetzung kann direkt mit den Umsetzungsproduktmischungen des vorangegangenen Schrittes erfolgen.

Insbesondere kann die gebildete Zwischenverbindung IV nachfolgend im selben Reaktionsgefäß in einem weiteren Verfahrensschritt durch Abspaltung bzw. Substitution der Phenolatreste in die Zielverbindung I überführt werden.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand von spezifischen Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1:

Herstellung von Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonium-bis-(3,5-di-tert-butyl-phenolat) (IV):

a) Herstellung von  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

In einem trockenen, mit Inertgas gespülten 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumpumpenanschluss mit Hahn werden 6,4 g (27,46 mmol)  $\text{ZrCl}_4$  in 100 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wurde in einem Eisbad auf etwa 4°C abgekühlt. Hierzu wurden während 15 Minuten tropfenweise 4,5 g THF langsam über einen Tropftrichter zugegeben. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für ca. 1 Stunde.

b) Herstellung von  $\text{Li}(3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

In einem trockenen 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumpumpenanschluss mit Hahn werden unter Inertgas 11,33 g (54,91 mmol) 3,5-Di-tert-butylphenol in 120 ml Toluol und 4,5 g THF gelöst. Die farblose Lösung wurde auf 4°C im Eisbad abgekühlt und nachfolgend wurden im Verlauf einer Stunde 21,5 ml einer 2,5 molaren Lösung von BuLi in Toluol (20 Gew.-%) über den Tropftrichter langsam zugegeben. Die gebildete Suspension lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

c) Herstellung  $\text{Cl}_2\text{Zr}(3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{THF})_2$

Die Suspension aus Schritt b) wurde unter Stickstoff mittels einer Kanüle in die Suspension aus Schritt a) innerhalb von wenigen Minuten bei Raumtemperatur eingebracht. Zurückbleibende Reste an Lithiumphenolat wurden mit 10 ml Toluol gewaschen und zugesetzt. Die resultierende Suspension wurde weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

d) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benzo}[\text{e}]\text{ind})_2\text{Li}_2$

In einem trockenen 100 ml-Dreihalskolben mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden unter Inertgas 11,0 g (26,40 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benzo}[\text{e}]\text{ind})_2$  in 120 ml Toluol und 6 g THF suspendiert. Zu der Suspension wurden 20,5 ml einer 2,6 molaren Lösung von BuLi in Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Die resultierende Suspension wurde auf 80°C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

e) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benzo}[\text{e}]\text{ind})_2\text{Zr}(3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_2$  (IV)

Die Suspension aus Schritt c) wurde über eine Kanüle unter Sauerstoff in die Suspension von Schritt d) eingebracht. Zurückbleibende Reste des Zirkoniumbisphenolat-THF-Adduktes wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen und zugesetzt. Die resultierende Suspension wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung zeigte die Bildung des Komplexes IV mit einem rac/meso-Verhältnis von ca. 5:1 an. Die Suspension wurde auf 85°C erhitzt und weitere 4,5 Stunden gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte keine Veränderung des rac/meso-Verhältnisses. Die Suspension wurde wiederum auf 85°C erwärmt und bei dieser Temperatur über eine Kanüle über eine Glasfritte unter Stickstoff gefiltert. Das Filtrat wurde unter verringertem Druck stark aufkonzentriert und anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der Komplex IV fiel nach mehreren Stunden als feines Pulver aus. Der Niederschlag wurde abgefiltert und im Vakuum getrocknet und ergab 14,7 g des Komplexes IV mit einem rac/meso-Verhältnis von ca. 8:1 (bestimmt mittels  $^1\text{H-NMR}$ ). Ausbeute 61 % (14,7 g).

Rekristallisation des Komplexes IV aus Toluol ergab den Komplex in reiner rac-Form.

Beispiel 2:

Herstellung von rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (I)

3,4 g von rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonium-bis(3,5-di-tert.-butylphenolat) (IV) aus Beispiel 1 wurden in einen trockenen, mit Inertgas gespülten Rundkolben mit Hahn und Magnetührstab in 35,8 g Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 7,5 g einer 10 Gew.-%igen Lösung von Acetylchlorid in Toluol bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter rasch zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 Stunden wurde die Reaktionsmischung unter Inertgas über eine Glasfilterfritte Nummer 3 filtriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit 10 g Heptan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden 1,7 g der Verbindung I als gelbliches Pulver erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigte die reine rac-Form.

Elementaranalyse:	C% (berechnet)	62,48	C% (gefunden)	61,9
	H% (berechnet)	4,54	H% (gefunden)	4,6
	Cl% (berechnet)	12,29	Cl% (gefunden)	12,2
	Zr% (berechnet)	15,82	Zr% (gefunden)	15,8

### Beispiel 3:

Herstellung von rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (I) durch Abspaltung der Phenolate aus IV mit 2,5 Äquivalenten Acetylchlorid und einem Äquivalent THF

In einem trockenen, mit Inertgas gespülten Rundkolben mit Hahn und Magnetührstab wurden 3,4 g (3,71 mmol) des Komplexes IV aus Beispiel 1 in 33,6 g Toluol und 0,7 g THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 7,3 g einer 10 Gew.-%igen Lösung von Acetylchlorid in Toluol (9,30 mmol) bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter rasch zugesetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4,5 Stunden wurde die Reaktionsmischung auf einer mit Inertgas gespülten Glasfilterfritte Nummer 3 filtriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit 10 g Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es

wurden 1,9 g der Verbindung I als gelbes Pulver erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte die Anwesenheit der reinen rac-Form von I.

Elementaranalyse:	C% (berechnet)	62,48	C% (gefunden)	62,6
	H% (berechnet)	4,54	H% (gefunden)	4,6
	Cl% (berechnet)	12,29	Cl% (gefunden)	12,2
	Zr% (berechnet)	15,82	Zr% (gefunden)	16,0

#### Beispiel 4:

Herstellung von rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (I) durch Abspaltung der Phenolate aus Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonium-bis-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat) (IV) mit 2,6 Äquivalenten Acetylchlorid und zwei Äquivalenten DME.

4,1 g des Komplexes IV (4,47 mmol) aus Beispiel 1 wurden in einem trockenen, mit Inertgas gespülten Rundkolben mit Hahn und Magnetrührstab in 40,6 g Toluol und 0,9 g (9,98 mmol) DME suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 9,1 g (11,59 mmol) einer 10 Gew.-%igen Lösung von Acetylchlorid in Toluol bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter rasch zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4,5 Stunden wurde die Reaktionsmischung mit einer mit Inertgas gespülten Glasfilterfritte Nummer 4 filtriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit 10 g Heptan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden 2,1 g der Verbindung I als gelbes Pulver erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte die Anwesenheit der reinen rac-Form.

Elementaranalyse:	C% (berechnet)	62,48	C% (gefunden)	62,8
	H% (berechnet)	4,54	H% (gefunden)	4,6
	Cl% (berechnet)	12,29	Cl% (gefunden)	12,3
	Zr% (berechnet)	15,82	Zr% (gefunden)	15,7

Beispiel 5:

Herstellung von rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (I) via racemoselektive Synthese von Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonium-bis-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat) (IV) mit THF als Lewisbase

a) Herstellung von  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

In einem trockenen Inertgas-gespülten 500 ml Rundkolben mit Hahn und Magnetührstab sowie einem Tropftrichter wurden 10,0 g (42,91 mmol)  $\text{ZrCl}_4$  in 130 g Toluol suspendiert. Die Suspension wurde im Eisbad auf ungefähr  $4^\circ\text{C}$  abgekühlt. Über den Tropftrichter wurden anschließend tropfenweise 3,10 g THF in 38 g Toluol während 15 Minuten langsam zuge-  
setzt. Die resultierende Suspension ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und eine Stunde rühren.

b) Herstellung von  $\text{Li}(3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

In einen trockenen, mit Inertgas gespülten 500 ml Rundkolben mit Hahn und Magnetührstab sowie einem Tropftrichter wurden 17,9 g (86,75 mmol) 3,5-Di-tert.-butylphenol in 130 g Toluol und 6,4 g THF gelöst. Die Lösung wurde in einem Eisbad auf ungefähr  $4^\circ\text{C}$  abgekühlt und anschließend wurden während 10 Minuten 29,0 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung über den Tropftrichter zugefügt. Nach Beendigung des Zusatzes ließ man die Reaktionsmi-  
schung auf Raumtemperatur erwärmen und rührte noch etwa eine Stunde.

c) Herstellung von  $\text{Cl}_2\text{Zr}(3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{THF})_2$

Die Suspension aus Schritt b) wurde unter Stickstoff mittels einer Kanüle in die Suspension des Schrittes a) bei Raumtemperatur innerhalb von mehreren Minuten überführt. Die Suspension wurde für weitere 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

d) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benzo}[\text{e}]\text{ind})_2\text{Li}_2$

In einem trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 16,7 g (40,08 mmol) des Liganden  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz}[\text{e}]\text{indenyl-H}_2)_2$  in 157 g Toluol und 6,1 g THF suspendiert. Zu der Lösung wurden 27,1 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung langsam während 10 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

e) Herstellung von Komplex IV

Die Suspension aus Schritt c) wurde unter Stickstoff mittels einer Kanüle in die Suspension von Schritt d) innerhalb von 5 Minuten bei Raumtemperatur überführt. Die Suspension wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung zeigte, dass der Komplex IV sich mit einem rac/meso-Verhältnis von ca. 5:1 gebildet hatte. Die Suspension wurde mittels einer Kanüle unter Stickstoff bei Raumtemperatur über eine mit Inertgas gespülte Glasfilterfritte Nummer 4 und langsam in einen Rundkolben filtriert. Das Filtrat wurde unter verringertem Druck auf ungefähr die Hälfte aufkonzentriert, wobei der Komplex teilweise kristallisierte. Die erhaltene Suspension enthielt ca. 200 ml Lösungsmittel und theoretisch 40 mmol Komplex IV.

f) Herstellung von Komplex I



Zur Suspension aus Schritt e) wurden 3,0 g (0,258 mmol) THF zugesetzt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 99,7 g (100,1 mmol) einer 7,95 Gew.-%igen Lösung von Acetylchlorid in Toluol über den Tropftrichter zugesetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde zeigte sich ein gelber Niederschlag, worauf die Reaktionsmischung weitere 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Mischung zeigte die Bildung der Metallocenverbindung I an. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit 15 ml Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden 11,2 g der Zielverbindung I erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte die Anwesenheit der reinen Racematform mit nur geringen Spuren von Verunreinigungen. Ausbeute 47 % bezogen auf eingesetzten Liganden.

Elementaranalyse:	C% (berechnet)	62,48	C% (gefunden)	57,7
	H% (berechnet)	4,54	H% (gefunden)	5,0
	Cl% (berechnet)	12,29	Cl% (gefunden)	15,3
	Zr% (berechnet)	15,82	Zr% (gefunden)	15,0

#### Beispiel 6:

Herstellung von rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (I) via racemoselektive Synthese von Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonium-bis-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat) (IV) mit DME als Lewisbase

##### a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{DME})$

In einem trockenen, mit Inertgas gespülten 500 ml Rundkolben mit Hahn und Magnetrührstab sowie einem Tropftrichter wurden 10,6 g (45,48 mmol)  $\text{ZrCl}_4$  in 44 g Toluol suspendiert. Die Suspension wurde auf ungefähr  $4^\circ\text{C}$  im Eisbad abgekühlt. Anschließend wurden 5,3 g während 15 Minuten langsam über den Tropftrichter zugesetzt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt.

b) Herstellung von  $\text{Li}(3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

In einem trockenen, mit Inertgas gespülten 250 ml Rundkolben mit Hahn und Magnetührstab sowie einem Tropftrichter wurden 18,9 g (91,60 mmol) 3,5-Di-tert.-butylphenol in 55 g Toluol und 9,2 g DME gelöst. Die Lösung wurde auf ungefähr 4°C im Eisbad abgekühlt. Anschließend wurden während 20 Minuten 28,3 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung über den Tropftrichter zugesetzt. Nach Beendigung des Zusatzes ließ man die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührte weitere 50 Minuten bei Raumtemperatur.

c) Herstellung von  $\text{Cl}_2\text{Zr}(3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2(\text{DME})$

Die Suspension aus Schritt a) wurde unter Stickstoff mittels einer Kanüle in die Lösung aus Schritt b) innerhalb von mehreren Minuten bei Raumtemperatur überführt. Die resultierende Suspension wurde weitere 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 80°C erhitzt.

d) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benzo[e]ind})_2\text{Li}_2$

In einen trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumabschluss mit Hahn wurden 15,8 g (37,92 mmol) Ligand  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benzo[e]ind-H}_2)_2$  in 52 g Toluol und 6,1 g DME suspendiert. Zu der Suspension wurden 26,0 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung rasch bei Raumtemperatur zugetropft. Die Mischung wurde auf 80°C erwärmt und 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

e) Herstellung von Komplex IV

Die Suspension aus Schritt c) wurde unter Stickstoff mittels einer Kanüle bei 80°C innerhalb einiger Minuten zu der Suspension von Schritt d) zugesetzt. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und weitere 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte die Bildung des Komplexes IV mit einem rac-Meso-Verhältnis von ca. 10:1. Die Suspension wurde anschließend bei Raumtemperatur auf einer Glasfilterfritte Nummer 4 filtriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit 100 g warmem Toluol und einmal mit 200 g 80°C heißem Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde unter verringertem Druck bei 40°C auf ungefähr 150 ml eingengt, wobei der Komplex teilweise kristallisierte.

#### f) Herstellung von Komplex I

Zur in Schritt e) erhaltenen Suspension wurden 3,4 g THF zugesetzt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 7,2 g Acetylchlorid in 200 g Toluol über den Tropftrichter zugesetzt. Die Mischung wurde 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Inertgas über eine Glasfilterfritte Nummer 3 filtriert. Der gelbliche Niederschlag wurde zweimal mit 20 g Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden 12,2 g der Zielverbindung I erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte die Bildung der reinen rac-Form von I mit lediglich Spuren von Verunreinigungen. Ausbeute 56 % bezogen auf Ligand.

Elementaranalyse:	C% (berechnet)	62,48	C% (gefunden)	61,8
	H% (berechnet)	4,54	H% (gefunden)	4,8
	Cl% (berechnet)	12,29	Cl% (gefunden)	11,9
	Zr% (berechnet)	15,82	Zr% (gefunden)	15,5

#### Beispiel 7:

Herstellung von rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (I) in einer Eintopfreaktion

a) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benzo}[\text{e}]\text{ind})_2\text{Li}_2$

In einen trockenen, mit Inertgas gespülten 1000 ml Rundkolben mit Hahn wurden 22,5 g einer 60 %igen Lösung (in Toluol) von 2-Me-benzinden (74,90 mmol) eingefüllt. Zusätzlich wurden 290 g Toluol und 8,3 g THF zugesetzt. Bei Raumtemperatur wurden unter Rühren 25,7 g einer 20 Gew.-%igen Lösung von BuLi in Toluol über einen Tropftrichter zugesetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eine Stunde bei 60°C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurden 5,0 g  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  über den Tropftrichter zugesetzt. Nach vollständigem Zusatz wurde die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und ersetzte 25,7 g einer 20 %igen BuLi-Lösung in Toluol zu. Nach vollständigem Zusatz wurde die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt und weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach ließ man auf Raumtemperatur abkühlen.

b) Herstellung von  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

In einem 500 ml Rundkolben mit Hahn wurden 10,5 g  $\text{ZrCl}_4$  in 50 g Toluol suspendiert. Die Suspension wurde auf etwa 4°C im Eisbad abgekühlt und anschließend wurden 8,0 g THF langsam über einen Tropftrichter zugesetzt. Die resultierende Suspension ließ man unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen.

c) Herstellung von  $\text{Li}(3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

In einem 1000 ml Rundkolben mit Hahn wurden 18,9 g 3,5-Di-tert.butylphenol (91,60 mmol) in 50 g Toluol und 8 g THF gelöst. Die Lösung wurde im Eisbad abgekühlt und anschließend wurden 29 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung in Toluol langsam zugesetzt. Die Reaktionsmischung ließ man unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen.

d) Herstellung von  $\text{Cl}_2\text{Zr}(3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{THF})_2$

Bei Raumtemperatur wurde die Suspension aus Schritt c) mittels Kanüle und unter Stickstoff zu der Suspension aus Schritt b) zugesetzt und bei Raumtemperatur gerührt.

e) Herstellung von Komplex IV

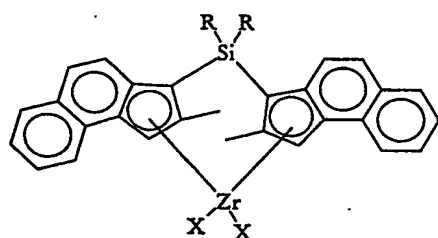
Die Suspension aus Schritt d) wurde bei Raumtemperatur zu Suspension aus Schritt a) zugesetzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 12 Stunden lang gerührt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte ein rac/meso-Verhältnis von ca. 11:1. Die Mischung wurde 40 Minuten lang bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend unter Stickstoff auf einer Glasfilterfritte filtriert. Der Rundkolben wurde mit 20 ml Toluol ausgewaschen, und der Filterkuchen wurde zweimal mit 20 ml Toluol gewaschen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte ein rac/meso-Verhältnis von ca. 9:1. Das Filtrat hatte eine Masse von 614,6 g und wurde unter reduziertem Druck bei  $40^\circ\text{C}$  auf 123,5 g eingeeengt. Die theoretische Konzentration von IV liegt bei 20 %.

f) Herstellung von rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (I)

Über einen Tropftrichter wurden bei Raumtemperatur 8,9 g Acetylchlorid in 25 g Toluol tropfenweise langsam zum konzentrierten Filtrat aus Schritt e) zugesetzt. Nach Vervollständigung des Zusatzes wurde die Mischung weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei bildete sich ein Niederschlag. Zu dieser Suspension wurden weitere 100 ml Toluol zugesetzt und weitere 2 Stunden gerührt. Die resultierende Suspension wurde filtriert, der Rundkolben wurde mit 20 ml Toluol ausgewaschen. Der Filterkuchen wurde zweimal mit 20 ml Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden 9,3 g der Zielverbindung I in reiner rac-Form mit geringfügigen Verunreinigungsspuren erhalten. Ausbeute 43 % basierend auf der eingesetzten Menge Indenylligand.

# Ansprüche

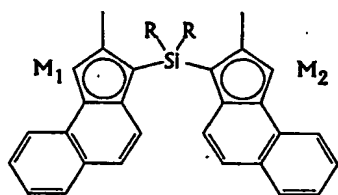
1. Verfahren zur diastereoselektiven Synthese von rac-Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumverbindungen gemäß Formel I,



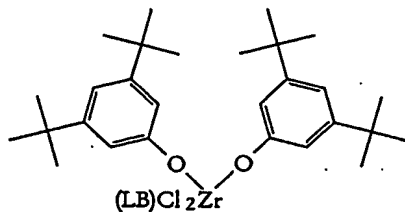
(I)

umfassend die folgenden Schritte:

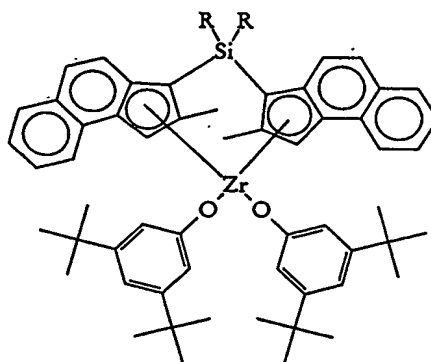
- a) Umsetzen einer Verbindung der Formel II mit einem Zirkoniumbisphenolatkomplex der Formel III zum ansa-Zirkonocenbisphenolatkomplex der Formel IV,



(II)



(III)



(IV)

- b) Substitution der Phenolatgruppen aus IV mit X unter Verwendung geeigneter Abspaltungsreagenzien um die Verbindung der Formel I zu erhalten;

wobei

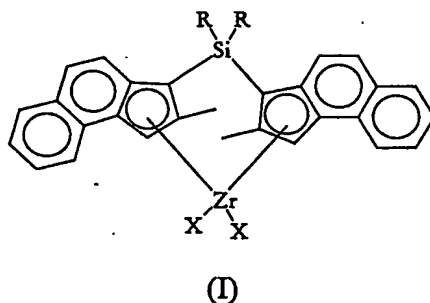
die Substituenten X gleich oder verschieden sein können und für F, Cl, Br, I, sowie lineares, cyclisches oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl stehen; und

die Substituenten R gleich oder verschieden sein können und für lineares, cyclisches oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl stehen; und

LB eine geeignete Lewis-Base ist, sowie

M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> einwertig positive Alkalimetallionen sind oder M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> zusammen ein zweiwertig positives Erdalkalimetallion sind.

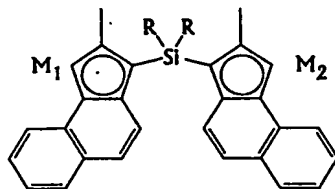
2. Verfahren nach Anspruch 1, zur diastereoselektiven Synthese von rac-Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumverbindungen gemäß Formel I,



umfassend die folgenden Schritte:

- a) Deprotonierung von 2-Methylbenzo[e]inden mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels;
- b) Umsetzen des deprotonierten 2-Methylbenzo[e]indens mit einer Diorganosilylverbindung R<sub>2</sub>SiY<sub>2</sub>, wobei die Substituenten R gleich oder verschieden sein können und für lineares, cyclisches oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl stehen, und die Y gleich oder verschieden sein können und für F, Cl, Br, oder I stehen,

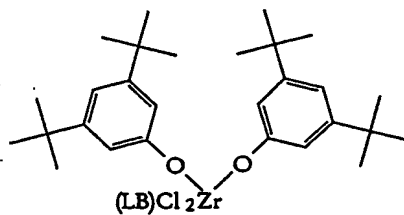
und anschließende nochmalige Deprotonierung mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels, wobei eine Verbindung gemäß Formel II erhalten wird:



(II)

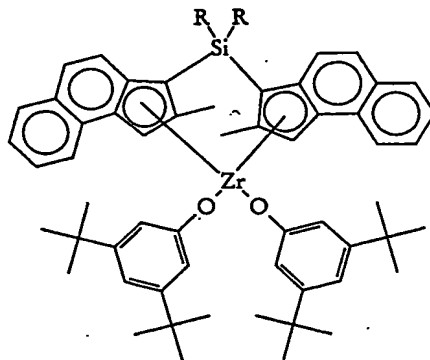
wobei  $M_1$  und  $M_2$  einwertig positive Alkalimetallionen sind, oder  $M_1$  und  $M_2$  zusammen ein zweiwertig positives Erdalkalimetallion sind;

- c) Umsetzung der Verbindung gemäß Formel II mit einem Zirkoniumbisphenolatkomplex gemäß Formel III:



(III)

wobei LB eine geeignete Lewis-Base ist, wodurch eine Verbindung der Formel IV erhalten wird:



(IV)



- d) Umsetzen der Verbindung gemäß Formel IV mit geeigneten Abspaltungsreagenzien unter Substitution der Phenolatgruppen aus IV mit X um die Verbindung der Formel I zu erhalten, wobei die Substituenten X gleich oder verschieden sein können und für F, Cl, Br, I, sowie lineares, cyclisches oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

**dadurch gekennzeichnet**, dass das Deprotonierungsmittel aus N-Butyllithium, tert.-Butyllithium, Natriumhydrid, Kalium-tert.-butoxid, Grignardreagenzien des Magnesiums, Magnesiumverbindungen wie insbesondere Di-n-Butylmagnesium, (n,s)-Dibutylmagnesium oder anderen geeigneten Erdalkali- oder Alkalimetallalkylverbindungen ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3,

**dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren ohne Isolierung von Zwischenstufen nach einzelnen Verfahrensschritten durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet**, dass als Abspaltungsreagenz aliphatische und aromatische Carbonsäurehalogenide wie Acetylchlorid, Phenylacetylchlorid, 2-Thiophenacetylchlorid, Trichloracetylchlorid, Trimethylacetylchlorid, O-Acetylmandelsäurechlorid, 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid, 2,6-Pyridincarbonsäurechlorid, tert.-Butylacetylchlorid, Chloroacetylchlorid, 4-Chlorobenzacetylchlorid, Dichloroacetylchlorid, 3-Methoxyphenylacetylchlorid, Acetylbromid, Bromoacetylbromid, Acetylfluorid, Benzoylfluorid, in Lösungsmitteln oder auch in Substanz verwendet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass als Abspaltungsreagenz  $\text{SOCl}_2$ , Siliciumtetrachlorid, Methylaluminiumdichlorid, Dimethylaluminiumchlorid, Aluminiumtrichlorid oder Ethylaluminiumdichlorid verwendet werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass als Abspaltungsreagenz HF, HBr, HI, vorzugsweise HCl, in Substanz oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, DME oder THF verwendet werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass als Abspaltungsreagenz Organo-Aluminiumverbindungen wie Tri- $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylaluminium, also Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium oder Dialkylaluminiumchloride oder Aluminiumsesquichloride verwendet werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung in Lewis-Base-haltigen Lösungsmittelgemischen aus Kohlenwasserstoffen und Ethern oder Aminen oder beidem, vorzugsweise Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass die Lewis-Base im allgemein in einer Menge von 0,01–50 mol-%, vorzugsweise 0,1–10 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass LB in Formel III aus Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME) oder Tetramethylethandiamin (TMEDA) ausgewählt ist.

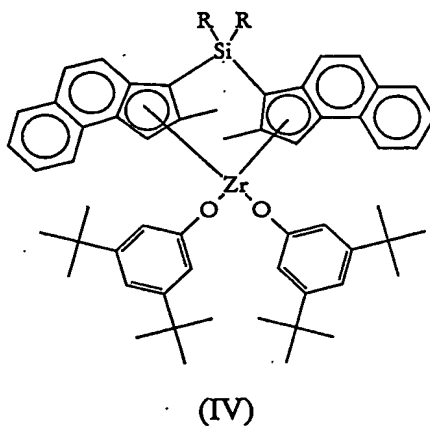
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass  $M_1$  und  $M_2$  aus Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsium-Ionen ausgewählt sind oder zusammen Magnesium bedeuten.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substituenten R aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und Phenyl sowie Kombinationen davon ausgewählt sind.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substituenten X aus F, Cl, Br, I, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl und iso-Butyl, vorzugsweise Cl und/oder Methyl, ausgewählt sind.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass R gleich Methyl oder Ethyl, X gleich Cl und LB gleich THF oder DME ist.

16. Racemische Übergangsmetallverbindung gemäß Formel IV:



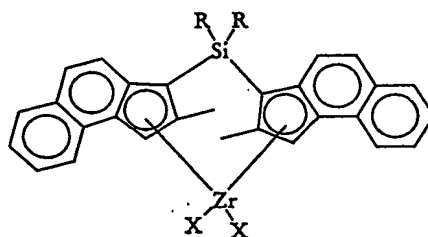
wobei die Substituenten R gleich oder verschieden sein können und für lineares, cyclisches oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl stehen.

17. Verbindung nach Anspruch 16,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und Phenyl sowie Kombinationen davon ausgewählt sind.

18. Verwendung von racemischen Verbindungen nach den Ansprüchen 16 oder 17, als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Verfahren zur diastereoselektiven Synthese von rac-Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkoniumverbindungen gemäß Formel I,



(I)

durch Umsetzen des silylverbrückten Bisindenylliganden mit einem Dihalogenozirkonium-bis-(3,5-di-tert.-butylphenolat)-Basenaddukt zum Diorganosilyl-bis-(2-methylbenzo[e]indenyl)zirkonium-bis-(3,5-di-tert.-butylphenolat) und anschließende Substitution der Phenolatgruppen mit X unter Verwendung geeigneter Abspaltungsreagenzien um die Verbindung der Formel I zu erhalten; wobei die Substituenten X gleich oder verschieden sein können und für F, Cl, Br, I, sowie lineares, cyclisches oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl stehen; und die Substituenten R gleich oder verschieden sein können und für lineares, cyclisches oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl stehen, sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Katalysatoren.